



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 45 764 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
C 10 J 1/26
F 27 D 7/06
B 01 J 19/14

②① Aktenzeichen: 195 45 764.1
②② Anmeldetag: 7. 12. 95
④③ Offenlegungstag: 12. 6. 97

DE 195 45 764 A 1

⑦① Anmelder:
Linde AG, 65189 Wiesbaden, DE

⑦② Erfinder:
Strigl, Reinhard, Dipl.-Ing., 80995 München, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
DE 36 31 389 C2
DE 42 12 307 A1
DE 39 42 810 A1
US 52 42 509
»Metal Science and Heat Treatment« 1978, Ht. 5/6,
S. 377-381;

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Schutzgasversorgung eines WärmebehandlungsOfens und Wärmebehandlungsanlage

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Schutzgasversorgung eines WärmebehandlungsOfens mit mehreren Zonen, insbesondere einer Einlauf- und Auslaufzone sowie einer Heizzone, bei dem das Schutzgas unter Verwendung von Ausgangsgas gewonnen wird, das mit einer vor Ort arbeitenden Luftzerlegungsanlage erzeugt wird.
Das Verfahren ist insbesondere dadurch gekennzeichnet, daß die mit der Zerlegungsanlage erhaltene, überwiegend Stickstoff enthaltende Ausgangsgas-Fraktion ohne weitere Sauerstoffentfernung in die Einlauf- und gegebenenfalls die Auslaufzone des Ofens als Schutzgas eingeleitet wird und daß ein für die Heiz- oder Behandlungszone taugliches Schutzgas dadurch gewonnen wird, daß zumindest ein Teil der von der Zerlegungsanlage ebenfalls erzeugten sauerstoffreichen Fraktion mit einem Kohlenwasserstoffgas, vorzugsweise Erdgas oder Propan, vermischt wird, dieses Gemisch unter Wärmezufuhr katalytisch zu einem - neben Stickstoff - hauptsächlich Kohlenmonoxid und Wasserstoff enthaltenden Gasgemisch umgesetzt wird, und dieses Gasgemisch der Heizzone (Hitzezone) des Ofens als Schutzgas zugeführt wird.

DE 195 45 764 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Schutzgasversorgung eines WärmebehandlungsOfens mit mehreren Zonen, insbesondere einer Einlauf- und Auslaufzone sowie einer Heizzone, bei dem das Schutzgas unter Verwendung von Ausgangsgas gewonnen wird, das mit einer vor Ort arbeitenden Luftzerlegungsanlage erzeugt wird. Ebenso bezieht sich die Erfindung auf eine entsprechende Wärmebehandlungsanlage.

Grundsätzlich ist es bekannt, CO- und H₂-haltige Schutz- oder Reaktionsgase für Wärmebehandlungen aus Luft und einem Kohlenwasserstoffgas (KW-Gas), insbesondere Erdgas, und mittels katalytischer Umsetzung der reaktiven Bestandteile, nämlich Sauerstoff und beispielsweise Methan, zu bilden. Die typische Bildungsreaktion, die eine unvollständige Verbrennung des KW-Gases darstellt, lautet hierbei wie folgt:



Diese Reaktion wird üblicherweise mit einem neben dem oder den Wärmebehandlungsöfen angeordneten, im Kernstück aus einem Katalysator bestehenden Gasgenerator bewerkstelligt, und das im Generator gebildete, sogenannte Endogas wird im Regelfall ohne weitere Behandlung der zugehörigen Wärmebehandlungsanlage zugeführt. Ebenso ist es bekannt, das gleiche Ausgangsgasgemisch in einer in einem Ofen angeordneten und auf diese Weise bereits auf ein höheres Temperaturniveau versetzten Katalysatorretorte umzusetzen und das Produktgas entweder direkt in den Ofen einfließen zu lassen oder auch abzuziehen und zu verteilen (siehe z. B. DE 39 42 810 A1).

Außerdem ist es auch bekannt, sogenannten kommerziellen Stickstoff, also Stickstoff der noch mit erheblichen Anteilen Sauerstoff (1% und mehr) verunreinigt ist auf diese Weise zu einer sauerstofffreien und somit brauchbaren Wärmebehandlungsatmosphäre für metallisches Gut umzuwandeln (Fachartikel "Commercial Nitrogen — The Basis For A Universal Controlled Atmosphere" aus Metal Science and Heat Treatment 1978, Heft 516, Seiten 377—381).

In jüngerer Zeit ist mehrfach vorgeschlagen worden, einen kommerziellen Stickstoff mit etwa 0,5 bis 5% Sauerstoff vor Ort bei Wärmebehandlungen mit Hilfe von nunmehr entsprechend weit entwickelten adsorptiven oder permeativen Luftzerlegungseinheiten bereitzustellen und daraus wiederum — wie beschrieben — ein nahezu sauerstofffreies Schutzgas herzustellen (siehe z. B. US-PS 5 242 509 = EP 0 482 992 (von 1990) oder DE-PS 42 12 307 (1992)). Mit den geschilderten Verfahren wird jeweils ein nahezu sauerstofffreies, CO, H₂ und N₂ enthaltendes Behandlungsgas erhalten, das für verschiedenste Wärmebehandlungen geeignet ist.

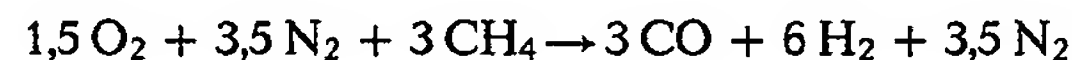
Nachteilig bei den letztgenannten Verfahren unter Einsatz einer Luftzerlegung vor Ort ist jedoch, daß zur Nachreinigung des Unrein-Stickstoffs beträchtliche Mengen an Energie erforderlich sind, da ja die Gesamtmenge an Unreinstickstoff auf die zur katalytischen Umsetzung des Restsauerstoffs erforderliche Temperatur zu erwärmen ist, um die sauerstoffentfernende Reaktion auszulösen. Im Ergebnis wird zwar ein ausgezeichnetes Behandlungsgas erhalten, jedoch stellt sich die Frage, ob nicht beispielsweise mit angelieferten Reinstickstoff in Kombination mit einer der bekannten Endogaserzeugungsmethoden identische Schutzgase ähnlich ökonomisch hergestellt werden können, wobei

hierbei auf die Luftzerlegung vor Ort vollständig verzichtet werden kann.

Die Anmelderin hat sich vor diesem Hintergrund nunmehr speziell die Aufgabe gestellt, besondere die Ökonomie der Verfahren, die auf Basis der Luftzerlegung vor Ort arbeiten, zu verbessern.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die mit einer solchen Luftzerlegung üblicherweise erhaltene, überwiegend Stickstoff enthaltende Ausgangsgas-Fraktion ohne weitere Sauerstoffentfernung in die Einlauf- und gegebenenfalls die Auslaufzone des Ofens als Schutzgas eingeleitet wird und daß weiteres, für die Heizzone taugliches Schutzgas dadurch gewonnen wird, daß zumindest ein Teil der von der Zerlegungsanlage ebenfalls erzeugten sauerstoffreichen Fraktion mit einem Kohlenwasserstoffgas, vorzugsweise Methan oder Erdgas, vermischt wird, dieses Gemisch unter Wärmezufuhr katalytisch zu einem — neben Stickstoff — hauptsächlich Kohlenmonoxid und Wasserstoff enthaltenden Gasgemisch umgesetzt wird, und dieses Gasgemisch der Heizzone (Hitzezone) des Ofens als Schutzgas zugeführt wird.

Es wird also vorgeschlagen, den von der Zerlegungsanlage erhaltenen, sauerstoffverunreinigten Stickstoff unmittelbar, d. h. ohne Nachreinigung, als Schutzgas anzuwenden, und zwar in Ofenzonen, in denen der Sauerstoffgehalt des Schutzgases weniger kritisch ist. Dies sind im allgemeinen bei nicht kontinuierlichen Öfen der kältere, vor der Heizkammer liegende Zufuhr- und Entnahmetunnel (Vorkammer) oder bei Durchlaufanlagen der vor der Heizzone oder Behandlungskammer liegende Einlaufbereich (Eintrittskammer mit nachfolgender Zone) sowie die ausgangsseitig liegende Kühlzone oder Abkühlkammer der Anlage. In der Kühlzone wirkt das erfindungsgemäß nicht angewärmte Stickstoffschutzgas außerdem auch als besonders effektives Kühlgas. In der auf Behandlungstemperatur zu haltenden Zone oder Kammer eines Ofens ist jedoch die Anwendung des Unrein-Stickstoffs als Schutz- oder Behandlungsgas nicht möglich. Daher ist hier ein anderes Schutzgas anzuwenden, das erfindungsgemäß aus dem zweiten, insbesondere bei permeativen und adsorptiven Luftzerlegern anfallenden, sauerstoffreichen Produktgas wiederum durch katalytische Umsetzung mit einem Kohlenwasserstoffgas erzeugt wird. Hierbei ist als erstes anzumerken, daß — da lediglich noch die Heizzone mit Schutzgas zu versorgen ist — zunächst nur noch eine geringere Gasmenge erforderlich ist, die etwa die Hälfte bis 1/4 des Gesamtbedarfs eines Ofens umfaßt. Zudem ist in dieser Gasfraktion der umzusetzende Sauerstoffanteil sehr hoch — nämlich wenigstens etwa 25% — so daß eine effektive Umsetzungsreaktion zwischen dem Sauerstoff des besagten Produktgases und einem entsprechend zuzumischenden KW-Gas gemäß



stattfinden kann. Da bei dem hier angewandten Ausgangsgas ein relativ niedriger Stickstoffanteil vorliegt, ist der unnötig erhitzte Gasanteil im Vergleich zur oben angesprochenen Nachreinigung von Unrein-Stickstoff relativ niedrig und somit die Schutzgasbildung vergleichsweise energieökonomisch.

Hinsichtlich des zu erbringenden Aufwands ergibt sich ein Vorteil, wenn die Luftzerlegung vor Ort nicht kryogen, d. h. nicht nach der Tieftemperaturmethode, sondern permeativ oder adsorptiv ausgeführt wird.

Für ein vorteilhaftes Funktionieren der Erfindung ist

es ferner vorteilhaft, wenn die überwiegend Stickstoff enthaltende Fraktion mit einer Reinheit von wenigstens 98,5% und die sauerstoffreiche Ausgangsgas-Fraktion mit 25 bis 35% Sauerstoff hergestellt wird.

Eine besonders günstige Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Vorgehens ist dadurch gekennzeichnet, daß das sauerstoffreiche Ausgangsgas mit einer im Wärmebehandlungssofen angeordneten Katalysatorretorte umgesetzt wird, wobei die Retorte und die Reaktionspartner auf eine Temperatur von über 500°C, vorzugsweise über 800°C, aufgeheizt werden, wozu die Retorte gegebenenfalls zusätzlich beheizt wird.

Ein erfindungsgemäßer Wärmebehandlungssofen weist zunächst im generellen eine Schutzgasversorgung auf, die eine Luftzerlegungseinrichtung (1) und ein Umsetzungsaggregat (2) für Sauerstoff mit einem Kohlenwasserstoffgas umfaßt, und ist im speziellen dadurch gekennzeichnet, daß der Produktgasausgang der Luftzerlegungsanlage, der die überwiegend Stickstoff enthaltende Gas-Fraktion liefert, mit der Einlauf- und gegebenenfalls der Auslaufzone (3, 7) des Wärmebehandlungssofens durch Gasversorgungsleitungen verbunden ist, und daß andererseits der Produktgasausgang der Luftzerlegungsanlage, der die sauerstoffreiche Fraktion liefert, mit dem Umsetzungsaggregat (2) über weitere Leitungen (8, 6) in Verbindung steht, wobei das Umsetzungsaggregat zudem mit einer Kohlenwasserstoffgasquelle (CnHm) verbunden ist und andererseits ihr Produktgas an die Heizzone (5) des Ofens abgibt bzw. weiterleitet (die Gasleitungen enthalten selbstverständlich auch die notwendigen Ventile und Stellglieder).

Anhand der anliegenden Figur wird im folgenden ein Ausführungsbeispiel der Erfindung näher beschrieben.

Die Figur zeigt einen länglich ausgebildeten Durchlaufsofen D mit einer Eintrittszone 3, einer mittig liegenden Heiz- und Behandlungszone 5 und einer Kühlzone 7. In der Heizzone 5 ist im Ofen inneren eine Katalysatorretorte 2, also ein ein Katalysatormaterial enthaltendes Aggregat, das an seinem Kopfende Gasauslaßöffnungen aufweist, angeordnet, das über Gasleitungen 6 und 8 einerseits mit einer auf Membranbasis, also permeativ arbeitenden Luftzerlegungsanlage 1 und dessen Sauerstoffausgang O₂+ in Verbindung steht und andererseits über Leitungen 6 und 10 mit einer Kohlenwasserstoffquelle CnHm, z. B. Erdgas, verbunden ist. An der Schnittstelle der Leitungen 8 und 10 ist ferner eine Misch- und Einstelleinheit 9 für die zufließenden Gase vorhanden. Der zweite Produktgasausgang N₂ des Luftzerlegers 1, also derjenige der ein stickstoffreiches Gas liefert, ist schließlich über Leitungen 11, 12 und 14 direkt mit dem Wärmebehandlungssofen verbunden, wobei die Gaszuleitung jedoch spezifisch in die Ofeneinlaufzone 3 — Leitung 12 — und in die Ofenauslaufzone 7 — Leitung 14 — erfolgt. Dem Mittelteil der Wärmebehandlungsanlage wird kein, unmittelbar vom Stickstoffausgang der Luftzerlegungsanlage stammendes, nicht weiterbehandeltes Gas zugeführt.

Ein erfindungsgemäßer Betrieb der gezeigten Anlage verläuft nunmehr wie folgt:

Der Schutzgasbedarf des gezeigten Durchlaufsofens kann beispielsweise 150 m³/h betragen. Erfindungsgemäß wird nun die gezeigte, permeativ arbeitende Luftzerlegungsanlage 1 so eingestellt, daß etwa 110 m³ Stickstoffgas mit 99%-iger Reinheit in der Stunde zur Verfügung gestellt werden. Dieses Stickstoffgas, das sogenannte Retentat, wird, ohne daraus weiteren Sauerstoff zu entfernen, in einer Quantität von jeweils 55 m³/h der Einlaufzone 3 und der Auslaufzone 7 des

gezeigten Ofens zugeleitet. Die für die Heizzone 5 noch notwendigen, 40 m³/h an sehr sauerstoffarmem Schutzgas werden gemäß der Erfindung aus dem sauerstoffreichen Gas, dem sogenannten Permeat, gewonnen, das ebenfalls bei dem geschilderten Betrieb der Luftzerlegungsanlage 1 in größerer Menge anfällt. Im einzelnen erfolgt dies dadurch, daß 15,6 m³ dieses Permeats, das etwa 31% Sauerstoff und 69% Stickstoff enthält, im Mischer 9 mit 7 m³/h Erdgas (Methan) gemischt werden und das erhaltene Gasgemisch in der Katalysatorretorte 2 katalytisch zu einem etwa 24% CO, 48% H₂ und 28% N₂ enthaltenden Schutzgas umgesetzt wird und als solches in die Heizzone 5 des Ofens entlassen wird. Hierbei ist — um die saubere Umsetzung der Ausgangsgase zu gewährleisten — der Katalysator 2, der vorzugsweise ein Nickelkatalysator ist, auf Temperaturen von oberhalb 800°C, vorzugsweise 900 bis 1050°C einzustellen.

Durch die durch nicht gezeigte Heizeinrichtungen auf beispielsweise 800 bis 900°C aufgeheizte Atmosphäre in der Heizzone 5 des Durchlaufsofens D wird bereits ein Großteil der Wärmezufuhr zur Aufrechterhaltung dieses Temperaturniveaus gewährleistet. Eine zusätzlich Wärmemenge Q_{zu} kann gegebenenfalls durch eine in die Katalysatorretorte 2 integrierte Heizung eingebracht werden. Durch thermokatalytische Umsetzung der obengenannten Ausgangsmengen an Erdgas und sauerstoffreichem Gas wird also die für die Heizzone erforderliche Schutzgasmenge von 40 m³/h erhalten. Überschüsse an sauerstoffreichem Permeat werden dabei über einen in der Gasleitung 8 installierten Auslaß A an die Umgebung abgegeben oder als O₂-angereicherte Luft den übrigen Strahlrohren statt Luft als Sauerstoffträger zur Beheizung der Strahlrohre vorteilhaft zugeleitet.

Insgesamt werden auf diese Weise dem Durchlaufsofen D also 150 m³ Schutzgas/h zugeführt, wobei jeweils 55 m³ auf die Einlauf- bzw. Auslaufzone entfallen und der mittig im Ofen liegenden Heizzone die verbleibenden 40 m³ zugeführt werden. Das im Mittelteil des Ofens zugeführte Schutzgas stellt dabei ein im wesentlichen aus CO, H₂ und N₂ bestehendes Schutzgas dar, während das eingangs- und ausgangsseitig zugeführte Schutzgas aus nahezu reinem Stickstoff besteht, wobei die Stickstoffreinheit zur gänzlichen Vermeidung metallurgisch nachteiliger Effekte wenigstens etwa 99% betragen sollte.

Durch die erfindungsgemäße Zuleitung unterschiedlich zusammengesetzter Schutzgase ergibt sich im übrigen eine über die Ofenlänge hinweg etwas variierende Schutzgaszusammensetzung, die zu einer ebenso örtlich variierenden Gasreaktivität führt, welche insbesondere in der Heizzone des Ofens ihre Spitze besitzt und die zu den Ofenenden hin abnimmt. Bei den beschriebenen Verhältnissen stellt sich nach Erfahrungen der Anmelderin in der Heizzone im Regelfall eine Atmosphäre mit etwa 12% CO, 24% H₂ und 64% N₂ ein, womit eine für viele Glühbehandlungen besonders vorteilhafte Atmosphäre gegeben ist, die etwas reduzierende und hinsichtlich der Kohlungswirkung für viele Werkstoffe nahezu neutrale Eigenschaften aufweist. Im übrigen wird durch die Zufuhr des kalten Stickstoffschutzgases im Auslaufbereich des Durchlaufsofens eine im Vergleich zu anderen Glühverfahren verbesserte Kühlleistung erzielt. Das erfindungsgemäße Verfahren weist also im Vergleich zu Verfahren, bei denen lediglich das Stickstoffprodukt eines vor Ort betriebenen Luftzerlegers zur Schutzgas erzeugung eingesetzt wird, Vorteile wie die verbesserte Ökonomie und die erhöhte Kühlleistung auf und stellt

somit eine vorteilhafte Alternative zu diesen Verfahren dar.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

Patentansprüche

1. Verfahren zur Schutzgasversorgung eines WärmebehandlungsOfens mit mehreren Zonen, insbesondere einer Einlauf- und Auslaufzone sowie einer Heizzone, bei dem das Schutzgas unter Verwendung von Ausgangsgas gewonnen wird, das mit einer vor Ort arbeitenden Luftzerlegungsanlage erzeugt wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß die mit der Zerlegungsanlage erhaltene, überwiegend Stickstoff enthaltende Ausgangsgas-Fraktion ohne weitere Sauerstoffentfernung in die Einlauf- und gegebenenfalls die Auslaufzone des Ofens als Schutzgas eingeleitet wird und daß ein für die Heiz- oder Behandlungszone taugliches Schutzgas dadurch gewonnen wird, daß zumindest ein Teil der von der Zerlegungsanlage ebenfalls erzeugten sauerstoffreichen Fraktion mit einem Kohlenwasserstoffgas, vorzugsweise Erdgas oder Propan, vermischt wird, dieses Gemisch unter Wärmezufuhr katalytisch zu einem — neben Stickstoff — hauptsächlich Kohlenmonoxid und Wasserstoff enthaltenden Gasgemisch umgesetzt wird, und dieses Gasgemisch der Heizzone (Hitzezone) des Ofens als Schutzgas zugeführt wird. 5 10 15 20 25
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Luftzerlegung vor Ort permeativ oder adsorptiv ausgeführt wird. 30
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die überwiegend Stickstoff enthaltende Fraktion mit einer Reinheit von wenigstens 98,5% hergestellt wird. 35
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine sauerstoffreiche Ausgangsgas-Fraktion mit 25 bis 35% Sauerstoff hergestellt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das sauerstoffreiche Ausgangsgas mit einem Kohlenwasserstoffgas und mit einer im WärmebehandlungsOfen angeordneten Katalysatorretorte umgesetzt wird, wobei die Retorte und die Reaktionspartner auf eine Temperatur über 500°C, vorzugsweise über 800°C, aufgeheizt werden, wozu die Retorte gegebenenfalls zusätzlich beheizt wird. 40 45
6. WärmebehandlungsOfen mit einer Schutzgasversorgung, die eine Luftzerlegungseinrichtung (1) und ein Umsetzungsaggregat (2) für Sauerstoff mit einem Kohlenwasserstoffgas umfaßt, dadurch gekennzeichnet, 50
daß der Produktgasausgang der Luftzerlegungsanlage (1), der die überwiegend Stickstoff enthaltende Gas-Fraktion liefert (N₂), mit der Einlauf- und gegebenenfalls der Auslaufzone (3, 7) des WärmebehandlungsOfens durch Gasversorgungsleitungen (11, 12, 14) verbunden ist, 55
daß andererseits der Produktgasausgang (O₂+) der Luftzerlegungsanlage, der die sauerstoffreiche Fraktion liefert, mit dem Umsetzungsaggregat (2) über Leitungen (8, 6) in Verbindung steht, wobei das Umsetzungsaggregat zudem mit einer Kohlenwasserstoffgasquelle (CnHm) verbunden ist und 60 65
andererseits ihr Produktgas an die Heizzone (5) des Ofens abgibt bzw. weiterleitet.

- Leerseite -

